

PAT-NO: JP406103983A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06103983 A

TITLE: SOLID HIGHPOLYMER ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND
MANUFACTURE OF ELECTRODE

PUBN-DATE: April 15, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MUNEUCHI, ATSUO

KAWABATA, MASAOKO

SUZUKI, NOBUKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04249917

APPL-DATE: September 18, 1992

INT-CL (IPC): H01M004/86, H01M008/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To let a film exhibit excellent water retaining property even at operating temperature equal to or more than 80°C, and thereby enable conductivity to be kept on for a long time by letting a high polymer film composed of solid electrolyte contain compounds having phosphoric group.

CONSTITUTION: A perfluorocarbonsulphonic acid film as thin as 0.2mm is immersed in zirconium compound phosphate for a week. As a result of measurement by a differential scanning calorimeter between an untreated film and a treated film, water evaporation out of the treated film takes place at high temperature as compared with that of the untreated film, but it is restrained on or about 80°C. The treated film is held by catalyst holding carbon electrodes, and is hot-pressed at 180°C under the pressure of 20kg/cm² for three minutes, so that a unit cell is formed. After the unit cell humidified under the environment of 80°C, has been operated at respective temperature up to 140°C under normal atmospheric pressure for one hundred hours while being subjected to the current density of

0.2A/cm², the voltage characteristics obtained of the unit cell is stable even in a range of high temperature as compared with that of the unit cell employing the untreated film.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-103983

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)IntCl⁵

H 0 1 M 4/86
8/10

識別記号

M

庁内整理番号

8821-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-249917

(22)出願日 平成4年(1992)9月18日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 宗内 篤夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 川畑 雅子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 鈴木 信和

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

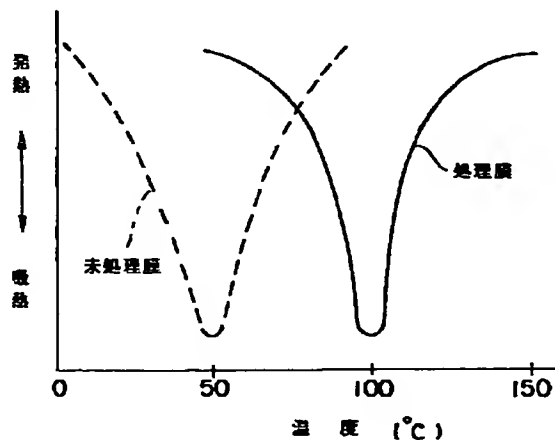
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造方法

(57)【要約】

【目的】固体電解質である高分子膜のイオン伝導性を長期に亘って維持できる固体高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造方法を提供する。

【構成】80℃あるいはそれ以上の運転温度においても高分子膜に良好な保水性能を発揮させるために、高分子膜にリン酸基を持つ化合物を含有させている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質である高分子膜がリン酸基を持つ化合物を含有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】燃料極側から高分子電解質膜へ向けて水または水蒸気を供給できる機構を備えた固体高分子電解質型燃料電池において、燃料極のガス拡散層に親水性を有する領域と親水性を有する領域とが交互に隣接して設けられてなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】ガス拡散層に親水性を有する領域と親水性を有する領域とを有した燃料極を製造するに当り、加熱によって揮散する高分子材料で前記ガス拡散層の親水性となるべき領域を予め被覆した後に親水処理液に浸漬し、その後熱処理して親水性の領域部分を露出させる工程を具備してなることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高効率のエネルギー変換装置として燃料電池が注目を集めている。燃料電池は、これに用いる電解質の種類により、たとえばアルカリ性水溶液型、固体高分子電解質型、リン酸型等の低温動作燃料電池と、熔融炭酸塩型、固体酸化物電解質型等の高温動作燃料電池とに大別される。

【0003】これらの燃料電池のうち、電解質としてプロトン伝導性を有する高分子膜を用いた固体高分子電解質型燃料電池は、コンパクトな構造で高出力密度が得られ、かつ簡単なシステムで運転できることから、宇宙用や車両用等の移動電源として注目されている。

【0004】高分子膜としては、スルホン酸基を持つポリスチレン系の陽イオン交換膜、フルオロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフルオライドとの混合膜、フルオロカーボンマトリックスにトリフルオロエチレンをグラフト化したもの等が知られており、最近ではパーフルオロカーボンスルホン酸膜（たとえばナフィオン：商品名、デュボン社製）等が用いられている。

【0005】このような高分子膜を用いた固体高分子電解質型燃料電池は、ガス拡散層および触媒層としての機能を有する一对の多孔質電極、つまり燃料極と酸化剤極とで高分子膜を挟持するとともに、両極の外側に燃料室および酸化剤室を形成する溝付きの集電体を配したものを単セルとし、このような単セルを冷却板等を介して複数積層することによって構成される。ところで、プロトン伝導型燃料電池では、燃料極側から供給される水素ガスと、酸化剤極側から供給される酸素ガスとによって、
燃料極： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

酸化剤極： $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 O$

なる電気化学的な反応が生じる。上記反応式において、電子は燃料極から外部回路を通して酸化剤極へ移動し、プロトンは電解質膜中を移動する。

【0006】高分子膜中のプロトンの移動、すなわち膜のイオン伝導度は膜の含水率に大きく依存し、含水率が低下するにしたがってイオン抵抗が著しく大きくなる。したがって、常に一定の含水率を保持できるように高分子膜に水分を供給する必要がある。

10 【0007】このようなことから、運転温度が80℃程度の従来の固体高分子電解質型燃料電池では、たとえば特開平3-269955号公報に示されているように、供給ガスを加湿して高分子膜を乾燥させないようにしたり、特開平1-309263号公報や特開平4-95357号公報に示されているように、燃料極支持体側から高分子膜に水や水蒸気を供給して膜に給水するなどの工夫がなされている。

【0008】しかしながら、上記のように構成された固体高分子電解質型燃料電池にあつては、上記手段だけでは高分子膜中に水を安定に保持させたり、高分子膜へ良好に給水することが難しく、その結果として電池の動作中に高分子膜のイオン抵抗が増加し、長期間運転を行えない問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、従来の固体高分子電解質型燃料電池にあつては、構造的に高分子膜の保水性能が劣るばかりか、十分な給水も困難で、長期に亘って安定した運転が困難であった。そこで本発明は、上記不具合を解消できる固体高分子電解質型燃料電池およびその電極の製造方法を提供することを目的にしている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の第1の例では、電解質として用いられる高分子膜の保水性を向上させている。すなわち、80℃あるいはそれ以上の運転温度においても高分子膜に良好な保水性能を発揮させるために、高分子膜にリン酸基を持つ化合物を含有させている。

【0011】リン酸基を持つ化合物としては、 $H_3 PO_4$ を代表とするリン酸化合物（ $H_3 PO_2$, $H_3 PO_3$, $H_4 P_2 O_5$, HPO_2 , $H_4 P_2 O_6$, $H_4 P_2 O_7$, HPO_3 , $H_4 P_3 O_{10}$, $H_3 PO_5$, $H_4 P_2 O_8$ 等）を用いることができる。また、リン酸ジルコニウム化合物、 $Zr (O_3 PCH)_2$ およびその誘導体を用いることもできる。その中でも高イオン交換容量を持つ $Zr (O_3 PCH)_2 \cdot H_2 O$, $Zr (O_3 PCH)_2 COOH)_2$, $Zr (O_3 PC_2 H_4 COOH)_2$, $Zr (O_3 PCH_2 SO_3 H)_2$, およびその誘導体が好ましい。そして、高分子膜を処理する際に、膜を膨潤させ上記化合物を含浸し易くするためにも水溶液を形成できることが望ましい。

【0012】また、上記目的を達成するために、本発明の第2の例では、高分子膜への給水を安定に行うために燃料極に工夫が施されている。すなわち、燃料極のガス拡散層に親水性を有する領域と親水性を有する領域とを交互に隣接して設け、燃料極を介して燃料ガスの供給と水の供給とを同時に行えるようにしている。

【0013】また、上記目的を達成するために、本発明の第3の例では、ガス拡散層に親水性を有する領域と親水性を有する領域とを有した燃料極を製造するに当り、加熱によって揮散する高分子材料でガス拡散層の親水性となるべき領域を予め被覆した後に親水処理液に浸漬し、その後熱処理して親水性の領域部分を露出させるようにしている。

【0014】

【作用】本発明の第1の例においては、高分子膜にリン酸基を持つ化合物を含有させているので、膜中に拘束される水の量を多くできる。すなわち、高分子膜としてパーフルオロカーボンスルホン酸膜を例にとると、この膜が水を保持できるのは強酸性を示すスルホン基によるものである。膜中の水のうち、スルホン基に束縛されない分は蒸発し易い。プロトンはこれらの水を介してイオン伝導性を示す。第1の例ではスルホン基が存在する以外に、さらに水分子と水和可能なリン酸基を持つ化合物を膜中に混在しているため、水分子がリン酸基と水和し、より多くの拘束された水分子が存在するようになる。これにより膜中の固定イオン基に拘束された水分子が増え、通常の拘束されない自由水とは異なって蒸発が抑制されることになる。したがって、80℃より高温での膜の含水率の低下を抑制することが可能となる。

【0015】また、本発明の第2の例では、燃料極を介して燃料ガスの供給と水の供給とを同時に行えるので、構成の複雑化を招くことなく高分子膜に安定に給水することが可能となる。また、本発明の第3の例においては、複雑な工程を伴わずに、燃料ガス供給機能と給水機能とを同時に発揮する燃料極の製作が可能となる。

【0016】

【実施例】

実施例1

【0017】厚さ0.2mmのパーフルオロカーボンスルホン酸膜をリン酸ジルコニウム化合物の水溶液中に室温で1週間に亘って浸漬した。図1には未処理の膜とリン酸ジルコニウム化合物 $Zr(O_3PCH_2SO_3H)_2$ に浸漬処理した膜との示差走査熱量測定の結果が示されている。この図1から判るように、処理膜中の水の蒸発は、未処理膜に較べて高温側で起こり、80℃付近での蒸発が抑制される。

【0018】次に、処理膜を2枚の触媒担持カーボン電極で挟み、180℃、20kg/cm²の圧力下で3分間ホットプレスし、処理膜と電極とが接合されてなる単位セルを作製した。

【0019】製作した単位セルを80℃の雰囲気中で加湿し、常圧下、60, 80, 100, 140℃の各温度において電流密度0.2A/cm²で100時間運転した。運転開始から100時間後のそれぞれの温度に対する電圧特性を調べたところ、図2に示す結果が得られた。この図から判るように、処理膜を用いた単セルは、セル温度の高い範囲においても未処理膜を用いた単セル（従来例）に較べて安定した特性が得られた。

実施例2

【0020】リン酸基を持つ化合物として、H₃PO₄（85wt%）を用いた以外は実施例1と同様な方法で処理膜を作製し、これを用いた単セルを組立てて同一の条件で運転したところ、図2に示すように実施例1と同様な安定した結果が得られた。

実施例3

【0021】図3に示すように、気孔率75%のカーボンペーパー1にスクリーンパターンを用いて図中ハッチング2で示すように、ポリビニールブチラール（P.V.B）のアルコール溶液（20wt%）を塗布した。

【0022】次に、これを20wt%のポリテトラフルオロエチレン（P.T.F.E）の水溶液に浸漬した後に乾燥させた。次に、これを空気中において320℃、30分に亘って熱処理した。処理後に親水性を調べたところ、PTFEで処理されたところは親水性を示し、PVBで処理されたところ（図中1中にハッチング2で示すところ）は親水性を示していることが水滴の染み込む様子によって観察された。

【0023】このカーボンペーパー1の表面にPTFEを10wt%含むカーボンブラックを30μmの厚みに塗布した。この塗布に際しては、250メッシュのスクリーン上にカーボンブラックを含むスラリーを乗せ、ヘラで押し出すスクリーン印刷法で行った。乾燥後にカーボン層の上に、白金を担持したカーボン触媒をパーフルオロスルホン酸を含む溶液に分散してなる溶液をスクリーン印刷法によって20μmの厚さに塗布して固体高分子電解質型燃料電池の燃料極を作製した。

【0024】次に、酸化剤極を以下の方法で作製した。すなわち、予め親水処理された気孔率75%のカーボンペーパーに、カーボンブラック、PTFE、ポリエチレングリコールからなるスラリーをスクリーン印刷法で30μmの厚みに塗布し、乾燥後に320℃、30分に亘って熱処理した。

【0025】次に、白金を担持したカーボン触媒をパーフルオロスルホン酸を含む溶液に分散してなる溶液をスクリーン印刷法によってカーボン層の上に10μm塗布して固体高分子電解質型燃料電池の酸化剤極を作製した。

【0026】上記のようにして作製された酸化剤極と燃料極とでパーフルオロスルホン酸膜を挟み、これに20kg/cm²、180℃、3分の条件でホットプレスして接合し、単セルを作製した。

5

【0027】このようにして作製された単セルの燃料極側にイオン交換水を供給しながら発電特性を測定した。その結果、図4に示す特性が得られた。この図から判るように、従来のように燃料極側全体に排水処理をしたもの(破線)は、短時間で性能が劣化した。しかし、本実施例のように部分的に排水処理したものは長時間安定な特性を示した。

【0028】なお、本実施例では親水性領域を帯状に形成しているが、アイランド状に形成してもよい。また、親水性領域は、全面積の20~80%であればよく、この範囲以外では水の供給およびガスの供給が十分行われず、良好な電池特性は得られない。また、親水性領域と排水性領域との繰返し単位を10mm角程度より大きくすると、親水性領域を設けた効果が低下するので、上記値より小さくする必要がある。また、親水性となる領域を予め被覆する材料は、ポリビニルブチラールに限らず、排水剤(ポリテトラフルオロエチレン)の熱処理温度より低い温度で揮散し、常温では固体状のワックスやポリエチレンを用いてもよい。さらに、親水性領域を設定するためにスクリーンをマスクとして用いているが、表面に凹凸パターンを有するローラの凹部または凸部にPVBのアルコール溶液を含ませ、それを転写することによって親水性領域を設定してもよい。また、紫外線等で硬化する樹脂の溶液に浸漬後、親水性を付与したい部分のみに紫外線を照射して硬化させ、残部の樹脂を洗い流して親水性領域を形成するようにしてもよい。

【0029】また、実際に図5(a)に示すように単セルを複数積層した積層電池10を構成する場合には、同図(b)に示すように、緻密材で形成されたセパレータ11

6

に冷却水流路12を設け、この冷却水流路12に案内された冷却水を親水性材で形成された加湿水透過板13を介して親水性材で形成された燃料配流板14の燃料流路15に染み出させ、この燃料流路15に染み出した水を電極・高分子膜一体板16の燃料極側に供給するようにすればよい。なお、図中17は、セパレータ11、加湿水透過板13、燃料配流板14の周縁部に設けられて、燃料、酸化材である空気、冷却水の案内供給用の通路に供される孔を示している。

10 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電解質である高分子膜の保水性を向上させたり、あるいは高分子膜に良好に給水できるので、長期に亘る安定した発電性能の発揮に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電解質である高分子膜を $Zr(O_3PCH_2SO_3H)_2$ 水溶液に浸漬処理して得たものと未処理のものとの示差走査熱量測定による結果を示す図

【図2】浸漬処理された高分子膜を組込んだ単セルと未処理の高分子膜を組込んだ単セルとの各温度での100時間運転後の電池特性を示す図

【図3】燃料極に対する親水性処理を説明するための図

【図4】親水性領域と排水性領域を持つ燃料極を組込んだ単セルと排水性処理のみ施され燃料極を組込んだ単セルとの電池特性を示す図

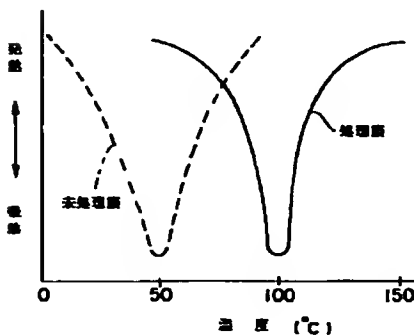
【図5】積層電池の構成例を説明するための図

【符号の説明】

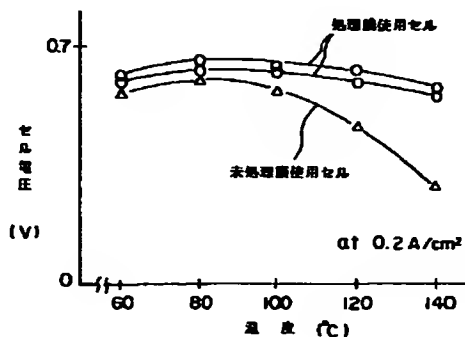
1...カーボンペーパー

2...親水性領域

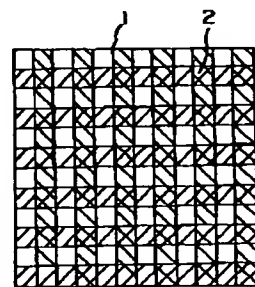
【図1】



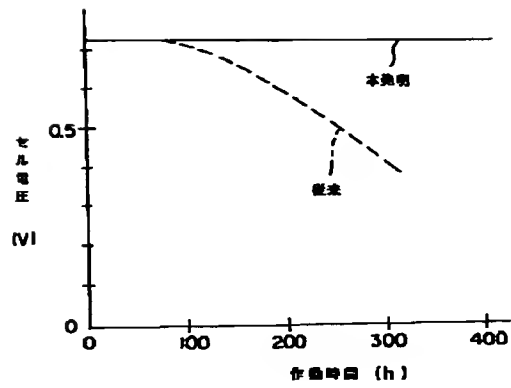
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

